微电极法测定饮用水中锰离子含量

孟庆一¹,徐志远¹,肖雨诗^{2,3},曹强^{2,4},黄蓉⁵,张静¹, 闫江¹,吴立冬^{2*},魏淑华^{1*}

 (1. 北方工业大学信息学院,北京 100144; 2. 中国水产科学研究院 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141; 3. 上海海洋大学水产与生命学院,上海 201306; 4. 上海海洋大学食品学院,上海 201306;
 5. 北京工商大学北京市食品添加剂工程技术研究中心,北京 100048)

摘 要:目的 建立一种基于微电极检测饮用水中锰离子含量的方法。**方法** 通过传统集成电路加工工艺完成传感器。在 Randle 模型基础上,对检测锰离子的微叉指电极工作电路进行等效电路分析,以进行微叉指电极的结构优化。**结果** 优化后叉指电极传感器阻抗降低,低浓度锰离子溶液的区分度提高,检出限低至 1 nmol/L,总平均回收率 96.6%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 5.1%。**结论** 这种叉指电极 传感器的检测方法成本低、灵敏度高,不仅可以应用在锰离子的检测当中,还可以应用于其他食品的电化学快速检测。

关键词: 饮用水; 电化学; 锰离子; 叉指电极; 阻抗

Determination of manganese ion in drinking water by microelectrode

MENG Qing-Yi¹, XU Zhi-Yuan¹, XIAO Yu-Shi^{2,3}, CAO Qiang^{2,4}, HUANG Rong⁵, ZHANG Jing¹, YAN Jiang¹, WU Li-Dong^{2*}, WEI Shu-Hua^{1*}

 School of Information Science and Technology, North China University of Technology, Beijing 100144, China;
 Key Laboratory of Quality and Safety Control of Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Chinese
 Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China;
 College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;
 College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;
 Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of manganese in drinking water based on microelectrode. **Methods** The sensor was fabricated by traditional integrated circuit technology. On the basis of Randle model, the equivalent circuit analysis of the working circuit of the micro interdigital electrode was carried out to optimize the structure of the micro interdigital electrode. **Results** After optimization, the impedance of interdigital electrode sensor was reduced, the discrimination of low concentration manganese ion solution was improved. The detection limit was as low as 1 nmol/L, the average recovery rate was 96.6% and the relative standard deviation (RSD) was 5.1%. **Conclusion** This detection method based on interdigital electrode sensor has advantages of low cost and high sensitivity. It can be used not only in the detection of manganese ion, but also in the

*通讯作者:吴立冬,博士,副研究员,主要研究方向为水产品质量安全。E-mail: wuld@cafs.ac.cn

魏淑华,博士,副教授,主要研究方向为微纳加工及传感器研究。E-mail:weishuhua@ncut.edu.cn

^{*}Corresponding author: WU Li-Dong, Ph.D, Associate Professor, Quality and Standards Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China. E-mail: wuld@cafs.ac.cn

WEI Shu-Hua, Ph.D, Associate Professor, School of Information science and technology, North China University of Technology, Beijing 100144, China. E-mail: weishuhua@ncut.edu.cn

electrochemical quick detection of other foods.

KEY WORDS: drinking water; electrochemistry; manganese ion; interdigital electrode; impedance

1 引 言

锰离子在人体中属于必须的微量元素,在维持人身体健康当中发挥着不可或缺的重要作用。首先在人体的成长中可以促进骨骼的正常生长与发育,糖和脂肪的代谢同样需要锰,甚至在维持正常脑功能和造血功能中锰也起着一定程度的作用^[1]。人体中锰含量为12~20 mg,仅是铁总含量的0.4%^[2],所以人对锰离子更为敏感,并且过量的锰不但对神经系统的功能有损伤,更有导致不可逆的帕金森综合征的风险^[3]。但由于工业、农业的发展,锰成为地下水的主要污染源之一,进而导致鱼类、农作物同样受到锰的污染^[4-6]。一些食品如口蘑、黑木耳、芝麻、绿茶等锰污染现象日渐严重,含量较高,同时饮用水和部分饮料当中锰离子含量同样很高^[7,8]。而且饮料通常直接饮用不会再加工,所以对人体产生的影响更加直接。

电化学检测可以高效快速地对生物、化学待测物进行 检测^[9-13],可以很好地应用在食品安全检测的各个环节当 中。电化学中多应用平面电极进行测试,而其中叉指电极 具有结构简单、稳定性高、能快速建立稳定的信号输出、 可微型化便于携带、高信噪比、阻抗可降低等优点^[14],从 多种平面电极中脱颖而出。同时其应用从生物检测^[15-17] 到化学检测^[18-20]十分广泛,可以适用于食品的原材料、添 加剂等各项检测。但目前还鲜有将叉指电极应用到食物、 饮品中锰离子检测中的报道。人们对叉指电极进行了很多 研究和优化,从电极尺寸、材料以及数量等对信号的影响, 以及不同待测溶液下电极工作状态的分析^[21-24],但针对一 种待测物的结构优化还知之甚少。

本文提出一种可应用在饮用水中锰离子叉指电极的 检测方法,并将叉指电极的结构进行优化。在 Randle 模型 下对电极检测中的非法拉第过程进行分析,完成对电极的 性能提升。完成优化方案后,可以利用大规模集成电路制 作工艺加工叉指电极,完成对锰离子的定量检测,为快速 准确地检测饮用水中锰离子含量提供了参考。

2 材料和方法

2.1 材料与试剂

N型二氧化硅硅片(电阻率 1~10Ω·cm, 天津市半导体 研究所); 光刻负胶 NR1500(分析纯, 美国 Shipley 公司); 无水乙醇、丙酮(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公 司); 硫酸锰(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 所有 溶液的配制均采用去离子水。

矿泉水样品从当地超市购买(标号 A~H)。

2.2 实验仪器

MA6 紫外光刻机(德国 Karl Suss 公司); BX51M 光学 显微镜(日本 Olympus 公司); Dimension Icon-PT system 扫 描探针显微器(美国 Bruker 公司); CHI 760B 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 叉指电极制备

为保证叉指电极的良率和性能,所有工艺步骤均在 超净间内完成。采用大规模集成电路的剥离工艺进行电极 制作,如图1所示。首先,选择热氧生长了300 nm 二氧化 硅硅片以确保衬底的绝缘性。将硅片用丙酮、乙醇、超纯 水超声清洗,并氮吹干燥保证表面洁净。然后旋涂光刻胶, 前烘后进行光刻,其中不同尺寸的叉指电极选用不同尺寸 的掩膜版。在光刻、显影将电极图形转移至二氧化硅衬底 后,用氧等离子体刻蚀去除残胶。然后电子束蒸发沉积一 层 10 nm/70 nm 的钛/金,其中钛为金电极的黏附层。最后 依次在丙酮,乙醇,超纯水中进行超声,完成剥离后切片 即得到叉指电极传感器。

为验证叉指电极结构对信号的影响,共制作 5 种结构 尺寸的叉指电极,叉指长度均为 2700 μm,而叉指宽度分 别为 2、3、5、10、15 μm,为使信号强度更强不同宽度叉 指电极工作区占空比均为 1:1^[25],即沟道与叉指等间距, 同时金电极高度为 70 nm^[22]。5 种叉指电极制作完成后,用 显微镜验证了叉指电极结构的制备情况,确定器件使用前 完整性可供测试。

2.3.2 叉指电极性能测试

为验证制作后电极的性能,对各尺寸的电极进行了 不同浓度的锰离子溶液测试。测试为两电极模式,用辰华 CHI 760B 电化学工作站的阻抗模式完成,每次取 10 µL 锰 离子溶液滴加在电极工作区。第1组测试从超纯水开始,随 后锰离子溶液浓度从 1 nmol/L 逐渐增加到 1 µmol/L,每个测 试进行 3 次取平均以防止误差干扰。测试中初始电压为 0 v, 加载幅值为 5 mv 的交流电压,频率为 10~1×10⁶ Hz。

2.3.3 锰离子定量检测

待测溶液通过 SPE 离子选择柱,完成对离子的筛选 后,从溶液中取 10 μL 滴加在电极的叉指工作区,在条件 为初始电压 0 v,加载幅值为 5 mv 的交流电压,频率为 10~1×10⁶ Hz 下,用优化后的叉指电极建立不同浓度锰离 子溶液的标准曲线。测试为两电极模式,用辰华 CHI 760B 电化学工作站的阻抗模式完成。每个测试进行 3 次取平均 以防止误差干扰。测试后对照标准曲线即可得到测试结果。



图 1 叉指电极制备及检测示意图 Fig.1 Scheme of preparation and detection of interdigital electrode

3 结果与分析

3.1 叉指电极结果表征

叉指电极显微图如图 2 所示。图 2(A)为整个工作区, 100 组宽度为 2 μm 的金电极,呈叉指状 2 μm 等距排列。 放大图图 2(B)中可以看出,所有电极状态良好。并且用原 子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)进行了电极形 貌的表征,原子力显微图如图 3 所示。图 3(A)为 2 μm 叉指 电极 AFM 结果,宽度、间隔均为 2 μm,高度为 77 nm 左 右,全部符合设计预期,(B)(C)分别是 3、5 μm 电极的 AFM 表征,制作结果同样符合预期。

3.2 叉指电极结构优化

为便于研究叉指电极在检测含锰离子水源的机理, 首先制作 5 μm 的叉指电极,并进行含 200 nmol/L 锰离子 的饮用水的频率-阻抗和频率-相位的测试,结果曲线如图 4 方形符号线所示。一个电路的相位曲线可以表征在加载 交流电下任何时刻的物理状态,当相位为–90°时,整个电路



注: A. 放大倍数 50; B. 放大倍数 250 图 2 2 μm 叉指电极显微图 Fig.2 Micrograph of 2 μm interdigital electrode

呈现完全电容,0°为完全的电阻特性,而90°为电感。因此, 在起始时相位接近-80°,整个电路主要呈电容特性。在这 个区域,大多数金属离子在随所加交流电每次变换方向时 都会转移,集中到另一个极板附近,这样在水和电极之间形 成一个亥姆霍兹层界面^[23]。该界面可近似成一个双密度



注: A. 2 μm 叉指电极; B. 3 μm 叉指电极; C. 5 μm 叉指电极 图 3 叉指电极原子力显微图 Fig.3 Atomic force micrograph of interdigital electrode



图 4 5 μm 叉指电极阻抗-频率和相位-频率曲线 Fig.4 Impedance-frequency and phase-frequency curve of 5 μm interdigital electrode

离子层,电路可以等效为一个双电层电容。频率逐渐升高 经过一个过渡区间后,相位逐渐上升到-20°,此时电路中 电阻特性为主导地位。在每次交流电方向转换过程中,所 有的金属离子刚好从电极的一侧转移到另一侧,因此电路 可以等效为电阻。在另一个过渡区间之后,频率-相位曲线 末尾的数值降低到-85°,整个电路几乎是一个电容器,因 为此时,由于扫描时间短,所有金属离子几乎不转移,而 可以近似为在自己位置附近抖动,叉指之间的介质相当于 一个电容器,所以电路可以是等效为介质电容。这样频率-阻抗的曲线就可以得到很好的解释,与阻抗曲线一样,低 频区和高频区都是电容性的,随着频率的增加阻抗明显减 小,而中频区是电阻性的,阻抗曲线比较平坦。

由以上分析可知, 叉指电极检测含锰离子饮用水的 等效电路由3部分组成:溶液电阻(R_s)、双层电容(C_{dl})和介 质电容(C_{di}),等效电路如图5所示。利用电化学工作站软件 对所建立的等效电路进行数据拟合,阻抗曲线如图6所示, 模拟数据的圆形符号曲线与实际测试数据的方形符号曲线 基本吻合,说明等效电路可以代表实际测试状态。



图 5 5 μm 叉指电极阻抗测试等效电路 Fig.5 Equivalent circuit of interdigital electrode under impedance test

为了使叉指电极在检测中的信号更强, 信噪比更高, 需要尽可能地降低传感器的自身电阻, 因为测试出的低浓 度锰离子饮用水的阻抗值越低, 与超纯水阻抗差距越大, 检测限就越低。因此, 根据电阻定义式: R=p·1/S 其中, *R* 为电阻, *ρ* 为电阻率与测试溶液相关无法改变, 1 为 电阻长度, *S* 为电阻横截面积是可以改变的, 即叉指电极的 结构参数。在不改变面积 S(即叉指的长度和高度)的情况下, 可以通过缩短叉指之间的距离"1"来降低阻抗。而结果的确 如预期所想,图 7 为 5 种不同间距叉指电极检测含 200 nmol/L 锰离子的饮用水结果,由下至上分别为 2、3、5、 10、15 μm,即随着叉指间距减小阻抗越低。



Fig.6 Testing and fitting impedance curve



图 7 不同间距叉指电极测试含 200 nmol/L 锰离子饮用水阻抗曲线 Fig.7 Impedance curve of drinking water containing 200 nmol/L manganese ion tested by interdigital electrode with different spacing

3.3 方法学验证

叉指电极制作完成后,用阻抗法在电极上进行了含锰 离子饮用水的检测。含不同浓度锰离子饮用水会使叉指电极 传感器的阻抗发生改变,发生阻抗改变的原因是:饮用水中 的金属离子在叉指电极间作为导电粒子,增强了整个传感 器的导电能力,所以随着饮用水中锰离子浓度的增加,阻抗 会随之下降。阻抗与溶液浓度间呈线性关系,建立浓度-阻 抗的标准曲线实现对饮用水当中锰离子浓度的检测。 用 2 μm 叉指电极对含锰离子饮用水测试后得的阻抗 曲线如图 8 所示,检测限为 1 nmol/L,如图所示普通饮用 水与含 1 nmol/L 锰离子的饮用水区分度良好,当锰离子浓 度低于 1 nmol/L 时与普通饮用水阻抗接近重合,当锰离子 浓度过高后阻抗值则不再变化,所以线性检测区间是 1~1000 nmol/L。图 9 为测试的线性拟合曲线,其组内误差 为 5.68%。在线性范围内,响应的回归方程为阻抗值= -234.80×Log(饮用水中锰离子浓度)+2560.96,相关系数为 0.936,线性关系良好。

3.4 回收率实验结果

由表 1 可知, 1 nmol/L、200 nmol/L、1000 nmol/L 3 种 不同浓度锰离子待测液,其回收率在 90.9%~99.6%,总平 均回收率为 96.6%, RSD 为 5.1%。说明建立的含量测定方 法准确度高,且符合回收率在浓度 1~1000 nmol/L 的要求。









3.5 实际样品检测

对从 8 处不同地点采集的饮用水样品进行了测试,测试结果如图 10 所示, 8 处水源中 2 个的锰含量较低, 4 个含量比国家标准 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[26]中要求的 0.1 mg/L 略低,其中 2 个略高于国家标准, B 样品为 0.14 mg/L, F 样品为 0.19 mg/L。实验中检测所用叉指电极用酸碱清洗,反复使用 100 次后信号强度仍保持在 97%以上。

通过上述方法进行饮用水中锰离子浓度检测十分快速且高效,每次锰离子测试时间较短。在4寸硅片上每次可加工110片电极,良率可达95%以上。本电极可实现快速检测,并能反复使用,降低成本。

SD/%	
5.1	

表1	锰离子测试回收率实验结果	
Table 1 J	Results of manganese recovery te	c



4 结论与讨论

本文对饮用水中锰离子浓度检测进行了研究,并对 叉指电极阻抗传感器的结构进行了优化,得到了极低的检 测限。与理论推导相吻合,尺寸最小的 2 µm 叉指电极在对 锰离子检测中性能最佳,对锰离子的检测限可低至 1 nmol/L。在保持低成本,高可靠性的情况下提升了灵敏度。 为叉指电极结构优化奠定了基础,更是一种检测饮用水中 锰离子的可靠方法。该方法未来有希望应用到饮料中锰离 子含量检测,进而可以成为其他食品中锰离子含量快速检 测的有效办法。

参考文献

- Chang WP, Tsai MS, Hwang JS, *et al.* Follow-up in the micronucleus frequencies and its subsets in human population with chronic low-dose y-irradiation exposure [J]. Mutat Res, 1999, 428(1–2): 99–105.
- [2] 彭治军. 地下水中铁锰超标的治理[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 130-131.

Peng ZJ. Treatment of iron and manganese exceeding standard in groundwater [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, 46(15): 130–131.

- [3] Michalke B, Fernsebner K. New insights into manganese toxicity and speciation [J]. J Trace Elem Med Biol, 2014, 28(2): 106–116.
- [4] Vilvanathan S, Shanthakumar S. Ni(2+) and Co(2+) adsorption using Tectona grandis biochar: kinetics, equilibrium and desorption studies [J]. Environ Technol, 2018, 39(4): 464–478.
- [5] 宋祥, 庹必阳, 赵徐霞, 等. 钛柱撑蒙脱石对镍离子和锰离子的吸附机 理[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2482-2490.
 Song X, Tuo BY, Zhao XX, *et al.* Adsorption mechanism of titanium

pillared montmorillonite for nickel and manganese ions [J]. Fine Chem, 2019, 36(12): 2482-2490.

[6] 宋怿, 王群. 对水产品质量安全学科的初步认知[J]. 中国渔业质量与标准, 2011, (1): 31–34.

Song Y, Wang Q. Preliminary thought on the discipline of aquatic product

quality and safety [J]. Chin Fish Qual Stand, 2011, 1(1): 27-30.

- [7] El-Toony MM, Eid G, Algarni H. Estimation of hazardous materials in water and their toxicity levels in Mahayel Aseer, Kingdom of Saudi Arabia (KSA) [J]. Environ Monit Assess, 2019, 191(12): 779.
- [8] 刘腾飞,杨代凤,范君,等.苏州农产品产地土壤重金属及主要有机污染物现状分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5470–5477. Liu TF, Yang DF, Fan J, *et al.* Current status of soil heavy metals and typical organic pollutants in agricultural producing areas in Suzhou city [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(20): 5470–5477.
- [9] Wu YC, Huang QY, Nie J, et al. All-Carbon based flexible humidity sensor [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2019, 19(8): 5310–5316.
- [10] Cantalini C. Cr₂O₃, WO₃ single and Cr/W binary oxide prepared by physical methods for gas sensing applications [J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 24(6): 1421–1424.
- [11] Cholleti ER, Jonathan S, Assadian M, et al. Highly stretchable capacitive sensor with printed carbon black electrodes on barium titanate elastomer composite [J]. Sensors (Basel), 2018, 19(1): 1–12.
- [12] Bay HH, Richard V, Dai XC, et al. Hydrogel gate graphene field-effect transistors as multiplexed biosensors [J]. Nano Lett, 2019, 19(4): 2620–2626.
- [13] 吴立冬,刘欢,李晋成,等. 电化学生物传感器快速检测重金属研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3(4): 42-48.
 Wu LD, Liu H, Li JC, *et al.* The development of electrochemical biosensors for rapid detection of heavy metals [J]. Chin Fish Qual Stand, 2013, 3(4): 42-48.
- [14] 颜小飞, 汪懋华, 安冬. 基于叉指阵列微电极的阻抗免疫传感器研究 进展[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1601–1610.
 Yan XF, Wang MH, An D. Progress of interdigitated array microelectrodes based impedance immunosensor [J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(10): 1601–1610.
- [15] Lian Y, He F, Wang H, et al. A new aptamer/graphene interdigitated gold electrode piezoelectric sensor for rapid and specific detection of *Staphylococcus aureus* [J]. Biosens Bioelectron, 2015, (65): 314–319.
- [16] Luka G, Ehsan S, Soroush D, et al. Label-free capacitive biosensor for detection of *Cryptosporidium* [J]. Sensors (Basel), 2019, 19(2): 258.
- [17] Zhao W, Wei L, Fu QG, et al. High-performance, flexible, solid-state micro-supercapacitors based on printed asymmetric interdigital electrodes and bio-hydrogel for on-chip electronics [J]. J Power Sour, 2019, (422): 73–83.
- [18] Yu X, Chen XD, Chen XP, et al. Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film [J]. Org Electron, 2020, (76): 105413.
- [19] Qi HC, Zhao MQ, Liang HG, et al. Rapid detection of trace Cu²⁺ using an L-cysteine based interdigitated electrode sensor integrated with AC electrokinetic enrichment [J]. Electrophoresis, 2019, 40(20): 2699–2705.
- [20] Wu LD, Xu ZY, Meng QY, et al. A new aptamer/black phosphorous interdigital electrode for malachite green detection [J]. Anal Chimica Acta, 2019, (1099): 39–45.
- [21] Varshney M, Li Y. Interdigitated array microelectrodes based impedance biosensors for detection of bacterial cells [J]. Biosens Bioelectron, 2009, 24(10): 2951–2960.

- [22] Min JH, Baeumner AJ. Characterization and optimization of interdigitated ultramicroelectrode arrays as electrochemical biosensor transducers [J]. Electroanalysis, 2004, 16(9): 724–729.
- [23] Smiechowski MF, Lvovich VF, Srikanthan S, et al. Non-linear impedance characterization of blood cells-derived microparticle biomarkers suspensions [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(23): 7763–7771.
- [24] Chen Q, Lin JH, Gan CQ, et al. A sensitive impedance biosensor based on immunomagnetic separation and urease catalysis for rapid detection of *Listeria monocytogenes* using an immobilization-free interdigitated array microelectrode [J]. Biosens Bioelectron, 2015, (74): 504–511.
- [25] Gerwen PV, Laureyn W, Laureys W, et al. Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors [J]. Sensors and Actuat B Chem, 1998, 49(1~2): 73–81.
- [26] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].

(责任编辑:李磅礴)





孟庆一,硕士,主要研究方向为基于 叉指电极的高灵敏度传感器。 E-mail: m13269032678@163.com



吴立冬,博士,副研究员,主要研究方 向为水产品质量安全。 E-mail: wuld@cafs.ac.cn



魏淑华,博士,副教授,主要研究方向 为微纳加工及传感器研究。 E-mail: weishuhua@ncut.edu.cn